

C₁₀-ALKANOLALKOXYLAT-GEMISCHE UND IHRE VERWENDUNG ALS NEUE SCHAUMARME NETZER

Beschreibung

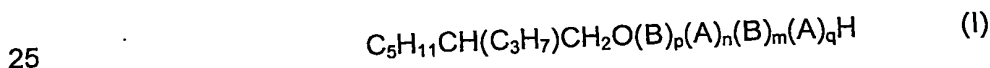
- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemischen, derartige C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemische und Verfahren zu ihrer Herstellung.
- 10 Alkoxylate von aliphatischen Alkoholen werden in großem Umfang als Tenside, Emulgatoren oder Schaumdämpfer eingesetzt. Die Benetzungs- und Emulgatoreigenschaften hängen dabei stark von der Art des Alkohols und der Art und Menge der Alkoxid-Addukte ab.
- 15 WO 94/11331 betrifft die Verwendung von Alkoxyaten von 2-Propylheptanol in Detergenzzusammensetzungen zur Entfettung harter Oberflächen. Die Alkoxyate weisen 2 bis 16 Alkylenoxid-Gruppen auf. Vorzugsweise liegt der überwiegende Teil der Alkylenoxid-Gruppen in Form von Ethylenoxid vor. Gemäß der Beispiele werden ausschließlich ethoxylierte Alkohole eingesetzt. Es ist ferner beschrieben, dass die Alkohole zunächst mit Ethylenoxid und sodann mit Propylenoxid umgesetzt werden können.
- 20 Für derartige Alkoxyate sind jedoch keine Beispiele oder Eigenschaften angegeben. Es wird ausgeführt, dass die beschriebenen Alkoxyate eine gute Detergenz- und Benetzungswirkung zeigen, verbunden mit einem geringen Schäumen. Zudem wird angegeben, dass die Alkoxyate einen erwünschten Verdickungseffekt in Formulierungen haben.
- 25 WO 94/11330 betrifft Alkoxyate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den Alkoxyaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylenoxidaddukte ein verbessertes Verhältnis von Schaumverhalten zu Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die Alkoxyate ein gutes Benetzungsverhalten zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt.
- 30
- 35 US 2,508,036 betrifft die Verwendung von 2-n-Propylheptanolethoxilaten, die 5 bis 15 mol Ethylenoxid enthalten, als Netzmittel in wässrigen Lösungen. Es ist beschrieben, dass die Produkte als Tenside in Waschmitteln eingesetzt werden können. Verfahren zur Alkoxylierung von 2-Propylheptanol sind prinzipiell aus dem Stand der Technik bekannt. In der WO 01/04183 wird beispielsweise ein Verfahren zur Ethoxylierung von

hydroxyfunktionellen Starterverbindungen beschrieben, das in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator durchgeführt wird.

- Die prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten DE-A-102 18 753 und DE-A-102 43 363 betreffen Alkoxylat-Gemische, die sich insbesondere von 2-Propylheptanol durch Alkoxylierung ableiten. Dabei wird entweder ausschließlich mit Ethylenoxid oder Propylenoxid alkoxyliert, oder es wird zunächst mit Propylenoxid und sodann mit Ethylenoxid alkoxyliert. Es wird angegeben, dass auch zunächst Ethylenoxideinheiten und daran anschließend Propylenoxid-Einheiten vorliegen können. Neben statistischen Gemischen von Ethylenoxid-Einheiten und Propylenoxid-Einheiten werden auch eine 3- oder Mehrblockalkoxylierung und gemischte Alkoxylierung als Möglichkeiten aufgeführt.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Alkanolalkoxylaten, die als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen geeignet sind. Die Alkoxylate sollen insbesondere ein gutes Emulgierverhalten und einen geringen Kontaktwinkel auf harten Oberflächen bei der Anwendung zeigen. Ferner sollen sie die Grenzflächenspannung in flüssigen Systemen vermindern. Die Alkoxylate sollen allgemein ein vorteilhaftes Eigenschaftsspektrum bei der Verwendung als Emulgator, Schaumregulierer oder als Netzmittel zeigen. Des weiteren sollte die Menge an Restalkohol reduziert werden, um Geruchsbeeinträchtigungen zu vermeiden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Alkoxylat-Gemische, enthaltend Alkoxylate der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

A Ethylenoxy

30

B jeweils unabhängig C₃₋₁₀-Alkylenoxy, vorzugsweise Propylenoxy, Butylenoxy, Pentylenoxy oder Gemische davon,

wobei Gruppen A und B in Form von Blöcken in der angegebenen Reihenfolge vorliegen,

35

p Zahl von 0 bis 10

n Zahl größer 0 bis 20,

40

m Zahl größer 0 bis 20

q Zahl größer 0 bis 10

5 p + n + m + q mindestens 1

wobei

70 bis 99 Gew.-% Alkoxyate A1, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat, und
10 1 bis 30 Gew.-% Alkoxyate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$
und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat,

im Gemisch vorliegen.

15 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die vorstehenden Alkoxyat-Gemische hervorragende Emulgatoreigenschaften zeigen und als nicht oder wenig schäumende Netzmittel für harte Oberflächen eingesetzt werden können. Die Alkoxyate zeigen geringe Kontaktwinkel bei der Benetzung harter Oberflächen und erlauben die Einstellung
20 geringer Grenzflächenspannungen in flüssigen Systemen.

Damit sind die Alkoxyat-Gemische der allgemeinen Formel (I) besonders vorteilhaft einsetzbar, insbesondere als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen in Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, in Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für
25 die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation, Mineralverarbeitung, in Emulsionspolymerisationen oder zur Herstellung von Additiven beziehungsweise Verwendung als
30 Additive für mineralische Baustoffe (wie zum Beispiel Zementmörtel, Beton, Gips, Gipsestrich, Zementestrich etc.). Auf die einzelnen Anwendungsgebiete wird nachfolgend noch näher eingegangen.

35 In der allgemeinen Formel (I) bedeutet p eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5, insbesondere 0 bis 3. Sofern Blöcke $(B)_p$ vorliegen, ist p vorzugsweise eine Zahl von 0,1 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 3.

In der allgemeinen Formel (I) bedeutet n vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 0,25 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 7, m ist vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 2 bis

10, insbesondere 3 bis 6. B ist vorzugsweise Propylenoxy und/oder Butylenoxy, speziell Propylenoxy an beiden Positionen.

5 q ist vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 1 bis 5, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 3.

Die Summe $p + n + m + q$ ist mindestens 1, vorzugsweise 3 bis 25, besonders bevorzugt 5 bis 15, insbesondere 7 bis 13.

10 In den erfindungsgemäßen Alkoxyaten liegen 3 oder 4 Alkylenoxidblöcke vor. Gemäß einer Ausführungsform liegen an den Alkoholrest anschließend zunächst Ethylenoxy-Einheiten, daran anschließend Propylenoxy-Einheiten und daran anschließend Ethylenoxy-Einheiten vor. Gemäß einer weiteren Ausführungsform liegen an den Alkoholrest anschließend zunächst Propylenoxy-Einheiten, so dann Ethylenoxy-Einheiten, so dann

15 Propylenoxy-Einheiten und abschließend Ethylenoxy-Einheiten vor. Anstelle der Propylenoxy-Einheiten können auch die anderen angegebenen Alkylenoxy-Einheiten vorliegen.

20 p, n, m und q bezeichnen dabei einen mittleren Wert, der sich als Durchschnitt für die Alkoxyate ergibt. Daher können p, n, m, q auch von ganzzahligen Werten abweichen. Bei der Alkoxylierung von Alkanolen wird im Allgemeinen eine Verteilung des Alkoxyierungsgrades erhalten, die in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxyierungskatalysatoren eingestellt werden kann. Durch die Auswahl geeigneter Mengen der Gruppen A und B kann das Eigenschaftsspektrum der erfindungsgemäßen Alkoxy-

25 lat-Gemische je nach praktischen Erfordernissen angepasst werden.

Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische werden durch Alkoxylierung der zugrunde liegenden Alkohole $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ erhalten. Die Ausgangsalkohole können aus den einzelnen Komponenten gemischt werden, so dass sich das erfindungsgemäße

30 Verhältnis ergibt. Sie können durch Aldolkondensation von Valeraldehyd und nachfolgende Hydrierung hergestellt werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328 f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313 und Römpp, Chemie

35 Lexikon, 9. Auflage, Stichwort "Aldol-Addition" Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

Des Weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mi-

40 schung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten

Temperaturen hergestellt werden, siehe z.B. Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des Weiteren ist auf Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen:

5

In der allgemeinen Formel (I) kann der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ haben. Es handelt sich bei den Alkoxy-laten um Gemische, wobei

- 10 70 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-% Alkoxyate A1 vorliegen, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat, und
1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% Alkoxyate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat.

- 15 Der Rest C_3H_7 hat vorzugsweise die Bedeutung $n-C_3H_7$.

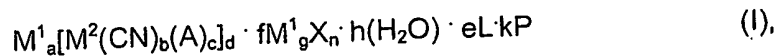
Vorzugsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßi-gerweise in Form eines Alkalialkoholats, Alkalihydroxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Menge des Alkanols R^2 -OH, zugesetzt werden, (vergl. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B.
20 Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S. 180).

Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsäuren eignen sich auch Lewissäuren wie zum Beispiel $AlCl_3$ oder BF_3 Dietherat, BF_3 , $BF_3 \times H_3PO_4$, $SbCl_5 \times 2 H_2O$, Hydrotalcit (Vgl. P.H. Plesch, The Chemistry of Cationic Poly-merization, Pergamon Press, New York (1963). Geeignet als Katalysator sind auch
25 Doppelmetallcyanid (DMC) Verbindungen.

Als DMC-Verbindung können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten geeigneten
30 Verbindungen verwendet werden.

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/16775 und der DE-A-101 17 273 beschrieben. Insbesondere sind für die Alkoxylierung Dop-pelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator geeignet:

35



in der

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,
 - M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,
 - A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
 - L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
 - k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
 - P ein organischer Zusatzstoff ist,
 - a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei c = 0 sein kann,
 - e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
 - f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.
- Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol),

Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymeren, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

5 Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

10 Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

15 Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

20 Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können. Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der PCT/EP01/01893 beschrieben.

25 Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f , e und k ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im Allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew.%) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden wie in der US 5,158,922 beschrieben.

40

Insbesondere als Katalysator geeignet sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet ist beispielsweise Berliner Blau.

- 5 Bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen Habitus auf. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/74845 oder der
10 PCT/EP01/01893 beschrieben.

- Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch direkte Fällung, „incipient wetness“-Methode, durch Herstellung
15 einer Precursor-Phase und anschließende Umkristallisation hergestellt werden.

- Die DMC-Verbindungen können als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches eingebracht werden oder auf Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.
20

- Die zur Alkoxylierung eingesetzte Katalysator-Konzentration, bezogen auf das Endmengengerüst ist typischerweise kleiner als 2000 ppm (d.h. mg Katalysator pro kg Produkt), bevorzugt kleiner als 1000 ppm, insbesondere kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, beispielsweise kleiner als 50 ppm oder 35 ppm,
25 insbesondere bevorzugt kleiner als 25 ppm.

- Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von 90 bis 240°C, vorzugsweise von 120 bis 180°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung
30 verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßen Alkanolgemisch und Alkali unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit bis zu etwa 30 bis 60 % mit einem Inertgas verdünnt werden. Dadurch wird eine zusätzliche Sicherheit gegen explosionsartige Polyaddition des Alkylenoxids gegeben.
35

- Wird ein Alkylenoxidgemisch eingesetzt, so werden Polyetherketten gebildet, in denen die verschiedenen Alkylenoxidbausteine praktisch statistisch verteilt sind. Variationen in der Verteilung der Bausteine längs der Polyetherkette ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeiten der Komponenten und können auch willkür-
40

lich durch kontinuierliche Zufuhr einer Alkylenoxidsmischung programmgesteuerter Zusammensetzung erreicht werden. Werden die verschiedenen Alkylenoxide nacheinander zur Reaktion gebracht, so erhält man Polyetherketten mit blockartiger Verteilung der Alkylenoxid-Bausteine.

5

Die Länge der Polyetherketten schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der im Wesentlichen sich aus der Zusatzmenge ergebenden stöchiometrischen Wert.

- 10 Bevorzugte Alkoxyat-Gemische der allgemeinen Formel (I) können erfindungsgemäß erhalten werden durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ mit Propylenoxid/Ethylenoxid in der vorstehend angegebenen Reihenfolge unter Alkoxylierungsbedingungen. Geeignete Alkoxylierungsbedingungen sind vorstehend und in Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, 15 Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart 1984 beschrieben. In der Regel wird die Alkoxylierung in Gegenwart basischer Katalysatoren wie KOH in Substanz durchgeführt. Die Alkoxylierung kann jedoch auch unter Mitverwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Dabei wird eine Polymerisation des Alkylenoxids in Gang gesetzt, bei der es zwangsläufig zu einer statistischen Verteilung von Homologen 20 kommt, deren Mittelwert vorliegend mit p, n, m und q angegeben wird.

- Bei einer erfindungsgemäß bevorzugt zunächst durchgeführten Propoxylierung und erst nachfolgenden Ethoxylierung kann der Gehalt an Restalkohol in den Alkoxyaten vermindert werden, da Propylenoxid gleichmäßiger an die Alkoholkomponente addiert 25 wird. Im Unterschied dazu reagiert Ethylenoxid vorzugsweise mit Ethoxyaten, so dass bei einer anfänglichen Verwendung von Ethylenoxid zur Umsetzung mit den Alkanolen eine breitere Homologenverteilung resultieren kann. Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkohol-Gemische haben in der Regel einen Eigengeruch, der durch die vollständige Alkoxylierung weitestgehend unterdrückt werden kann. Nach üblichen Verfahren 30 erhaltene Alkoxyate weisen oftmals einen Eigengeruch auf, der für viele Anwendungen störend ist.

- Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische erfordern zum Absenken des Restalkohol-Gehaltes nur einen, vorzugsweise direkt an den Alkohol gebundenen, Propylenoxid(PO)-Block von sehr kurzer Länge. Dies ist insbesondere deshalb sehr vorteilhaft, 35 weil die biologische Abbaubarkeit des Produktes bei Verlängerung des PO-Blocks sinkt. Derartige Alkoxyat-Gemische ermöglichen somit maximale Freiheitsgrade bei der Wahl der Länge des PO-Blockes, wobei die Länge nach unten durch den steigenden Restalkoholgehalt und nach oben durch die Verschlechterung der biologischen 40 Abbaubarkeit begrenzt ist.

Es ist erfindungsgemäß nicht notwendig, dass ein großer Restgehalt an Alkohol in den erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemischen vorliegt. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Alkoxyat-Gemische einen verminderten oder keinen Anteil an Alkoholen auf.

5

Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische zeigen eine verbesserte Netzung auf harten Oberflächen.

10

Das vorteilhafte Netzungsverhalten der erfindungsgemäßen Gemische kann beispielsweise durch Messungen des Kontaktwinkels auf Glas, Polyethylenoxid oder Stahl ermittelt werden. Aus dem verbesserten Netzungsverhalten folgt eine bessere Performance bei insbesondere schnellen Reinigungsprozessen. Dies ist insofern überraschend, da durch die Kettenverlängerung des Ausgangsalkohols üblicherweise die dynamischen und netzenden Eigenschaften vermindert werden. Mit den erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemischen kann damit die Benetzungsgeschwindigkeit von wässrigen Formulierungen erhöht werden. Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische können damit auch als Solubilisatoren eingesetzt werden, die insbesondere das Netzvermögen von Netzhilfsmitteln auch in verdünnten Systemen nicht negativ, sondern positiv beeinflussen. Sie können zur Erhöhung der Löslichkeit von Netzhilfsmitteln in wässrigen Formulierungen eingesetzt werden, die nicht-ionische Tenside enthalten. Sie dienen insbesondere zur Erhöhung der Benetzungsgeschwindigkeit in wässrigen Netzmitteln.

20

Ferner dienen die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische zur Verminderung der Grenzflächenspannung, beispielsweise in wässrigen Tensidformulierungen. Die verminderte Grenzflächenspannung kann beispielsweise durch die Pendant-Drop-Methode bestimmt werden. Hieraus ergibt sich auch eine bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische als Emulgator oder Co-Emulgator. Die erfindungsgemäßen Alkoxyat-Gemische können auch zur Verminderung der Grenzflächenspannung bei kurzen Zeiten von üblicherweise unter einer Sekunde bzw. zur Beschleunigung der Einstellung der Grenzflächenspannung in wässrigen Tensidformulierungen eingesetzt werden.

25

30

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel, Ausgangsstoffe zur Herstellung von Additiven für mineralische Baustoffe beziehungsweise Additive für mineralische Baustoffe oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierungen, die mindestens ein wie vorstehend definiertes Alkoxyat-Gemische der allgemeinen Formel (I) enthalten. Die Mittel enthalten dabei vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%

35

der Alkoxylat-Gemische. Nachstehend werden bevorzugte Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische näher beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische werden vorzugsweise in den folgenden Bereichen eingesetzt:

5

- Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen: Geeignete Tensidformulierungen, die mit den erfindungsgemäßen Alkoxylaten additiviert werden können, sind beispielsweise in Formulating Detergents and Personal Care Products von Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000 beschrieben.

10

15

20

25

Sie enthalten beispielsweise als weitere Komponenten Seife, anionische Tenside wie LAS oder Paraffinsulfonate oder FAS oder FAES, Säure wie Phosphorsäure, Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Essigsäure, andere organische und anorganische Säuren, Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Isopropanol, Komplexbildner wie EDTA, NTA, MGDA, Phosphonate, Polymere wie Polyacrylate, Copolymere Maleinsäure-Acrylsäure, Alkalispender wie Hydroxide, Silicate, Carbonate, Parfümöle, Oxidationsmittel wie Perborate, Persäuren oder Trichloroisocyanursäure, Na- oder K-Dichlorisocyanurate, Enzyme; siehe auch Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants, AOCS Press, 2000 und Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxidaddukte. Hier sind auch Formulierungen für die anderen genannten Anwendungen im Prinzip abgehandelt. Es kann sich um Haushaltsreiniger wie Allzweckreiniger, Geschirrspülmittel für manuelles wie automatisches Geschirrspülen, Metallentfettung, Industrielle Applikationen wie Reinigungsmittel für die Nahrungsmittelindustrie Flaschenwäsche, etc. handeln. Es kann sich auch um Druckwalzen- und Druckplattenreinigungsmittel in der Druckindustrie handeln. Geeignete weitere Inhaltsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

30

- Feuchthaltemittel, insbesondere für die Druckindustrie.
- Kosmetische, pharmazeutische und Pflanzenschutzformulierungen. Geeignete Pflanzenschutzformulierungen sind beispielsweise in der EP-A-0 050 228 beschrieben. Es können für Pflanzenschutzmittel übliche weitere Inhaltsstoffe vorliegen.

35

- Lacke, Beschichtungsmittel, Farben, Pigmentpräparationen sowie Klebstoffe in der Lack- und Folienindustrie.

- Lederentfettungsmittel.

40

- Formulierungen für die Textilindustrie wie Egalisiermittel oder Formulierungen zur Garnreinigung.
- Faserverarbeitung und Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie.
- 5 - Metallverarbeitung wie Metallveredelung und Galvanobereich.
- Lebensmittelindustrie.
- Wasserbehandlung und Trinkwassergewinnung.
- 10 - Fermentation.
- Mineralverarbeitung und Staubkontrolle.
- 15 - Bauhilfsmittel.
- Emulsionspolymerisation und Herstellung von Dispersionen.
- Kühl- und Schmiermittel.
- 20 Solche Formulierungen enthalten üblicherweise Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüst-, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner, Polymere und andere Inhaltsstoffe. Typische Formulierungen sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben. Weitere für unterschiedliche Anwendungen geeignete Inhaltsstoffe sind in EP-A-0 620 270, WO 25 95/27034, EP-A-0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 und US 5,340,495 und in Schönfeldt, s. o., beispielhaft beschrieben.
- Allgemein können die erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische in allen Bereichen eingesetzt werden, in denen die Wirkung von grenzflächenaktiven Stoffen notwendig ist.
- 30 Die erfindungsgemäßen Strukturen weisen eine gegenüber bekannten Strukturen, geringe Aquatoxizität und leichte biologische Abbaubarkeit auf, so dass sie für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten vorteilhaft geeignet sind.
- 35 Im folgenden soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

BEISPIELE

Als 2-Propyl-Heptanol-1 wurde ein Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11 % 2-Propyl-4-methylhexanol-1 und < 1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1 eingesetzt.

5

Beispiel 1: Alkoxylierung des 2-Propylheptanol-Isomerengemisches mit EO, PO und EO mittels KOH-Katalyse

1.1 2-Propylheptanol + 5,2 EO + 4,7 PO + 2,3 EO

10

158,3 g (1,0 Mol) 2-Propylheptanol-Isomerengemisch und 3,8 g 40 Gew.-%-ige Kalilauge wurden vermischt und in einem Autoklaven bei 80 °C und < 10 mbar über 30 Minuten entwässert. Der Autoklav wurde mit Stickstoff inertisiert und dann auf 145 - 155 °C erwärmt. Zunächst wurden zum Aufbau des ersten EO-Blocks 228,8 g (5,2 Mol) Ethylenoxid zudosiert und etwa 1 Stunde bis zur Druckkonstanz nachreagieren lassen. Anschließend wurde die Innentemperatur des Autoklaven auf 125 - 135 °C abgesenkt, nachfolgen zum Aufbau des PO-Blocks 272,6 g (4,7 Mol) Propylenoxid zudosiert und etwa 5 Stunden bis zur Druckkonstanz nachreagieren lassen. Schließlich wurde die Innentemperatur wieder auf 145 - 155 °C erhöht, zum Aufbau des zweiten EO-Blocks 101,2 g (2,3 Mol) Ethylenoxid zudosiert und etwa 1 Stunde bis zur Druckkonstanz nachreagieren lassen. Zum Entgasen wurde evakuiert, nachfolgend das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Essigsäure bei 80 °C auf einen pH-Wert zwischen 6 und 7 eingestellt und schließlich der Reaktor entleert.

15

20

25 Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

OHZ soll: 69,6 OHZ ist: 71,0

Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 17 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)

30

Schaumvermögen (EN 122728): ca. 15 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-Ionen, nach 30 sec)

Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 28,2 mN/m (1 g/l; 23 °C)

35

1.2 2-Propylheptanol + 0,7 EO + 4,7 PO + 2,3 EO

Die Herstellung erfolgte analog dem Beispiel 1.1. Es wurden 158,3 g (1,0 Mol) 2-Propylheptanol-Isomerengemisch, für den ersten EO-Block 30,8 g (0,7 Mol) Ethylen-

oxid, für den PO-Block 272,6 g (4,7 Mol) Propylenoxid, für den zweiten EO-Block 101,2 g (2,3 Mol) Ethylenoxid und 2,8 g 40 Gew.-%-ige Kalilauge verwendet.

Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

5

OHZ soll: 99,5 OHZ ist: 97,0

Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 45 sec (23°C, 1g/l in 2 g Soda/l)

10 Schäumvermögen (EN 122728): ca. 10 ml (40°C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-Ionen, nach 30 sec)

Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 27,8 mN/m (1 g/l; 23°C)

15 1.3 2-Propylheptanol + 3,2 EO + 2,7 PO + 2,3 EO

Die Herstellung erfolgte analog dem Beispiel 1.1. Es wurden 158,3 g (1,0 Mol) 2-Propylheptanol-Isomerengemisch, für den ersten EO-Block 140,8 g (3,2 Mol) Ethylenoxid, für den PO-Block 156,6 g (2,7 Mol) Propylenoxid, für den zweiten EO-Block

20

Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

OHZ soll: 100,6 OHZ ist: 101,0

25

Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 15 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)

Schaumvermögen (EN 122728): ca. 15 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-Ionen

30

Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 27,0 mN/m (1 g/l; 23 °C)

1.4 2-Propylheptanol + 2,7 EO + 3,0 PO + 2,3 EO

35 Die Herstellung erfolgte analog dem Beispiel 1.1. Es wurden 158,3 g (1,0 Mol) 2-Propylheptanol-Isomerengemisch, für den ersten EO-Block 118,8 g (2,7 Mol) Ethylenoxid, für den PO-Block 174,0 g (3,0 Mol) Propylenoxid, für den zweiten EO-Block 101,2 g (2,3 Mol) Ethylenoxid und 2,76 g 40 Gew.-%-ige Kalilauge verwendet.

40 Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

OHZ soll: 101,5 OHZ ist: 102,4

Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 23 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)

5

Schäumvermögen (EN 122728): ca. 10 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-
Ionen, nach 30 sec)

Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 25,5 mN/m (1 g/l; 23 °C)

10

1.5 2-Propylheptanol + 2,7 EO + 6,0 PO + 2,3 EO

Die Herstellung erfolgte analog dem Beispiel 1.1. Es wurden 158,3 g (1,0 Mol) 2-Propylheptanol-Isomerengemisch, für den ersten EO-Block 118,8 g (2,7 Mol) Ethylenoxid, für den PO-Block 348,0 g (6,0 Mol) Propylenoxid, für den zweiten EO-Block 101.2 g (2,3 Mol) Ethylenoxid und 3,63 g 40 Gew.-%ige Kalilauge verwendet.

15

Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

20 OHZ soll: 77,1 OHZ ist: 81,5

Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 45 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l).

25 Schäumvermögen (EN 122728): < 10 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-
Ionen, nach 30 sec)

Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 28,3 mN/m (1 g/l; 23 °C)

30 Beispiel 2: Alkoxylierung des 2-Propylheptanol-Isomerengemisches mit PO, EO, PO
und EO mittels KOH-Katalyse

2.1 2-Propylheptanol + 1,5 PO + 2,7 EO + 4,7 PO + 2,3 EO

158,3 g (1,0 Mol) 2-Propylheptanol-Isomerengemisch und 3,7 g 40 Gew.-%-ige Kalilauge wurden vermischt und in einem Autoklaven bei 80 °C und < 10 mbar über 30 Minuten entwässert. Der Autoklav wurde mit Stickstoff inertisiert und dann auf 125 - 130 °C erwärmt. Zunächst wurden zum Aufbau des ersten PO-Blocks 87,0 g (1,5 Mol) Propylenoxid zudosiert und etwa 1,75 Stunden nachreagieren lassen. Die Innentemperatur des Autoklaven wurde dann auf 145 - 155 °C erhöht und zum Aufbau des ersten EO-Blocks 118,8 g (2,7 Mol) Ethylenoxid zudosiert und 45 Minuten bis zur Druckkon-

35

40

stanz nachreagieren lassen. Anschließend wurde die Innentemperatur des Autoklaven auf 125 - 135 °C abgesenkt, nachfolgend zum Aufbau des zweiten PO-Blocks 272,6 g (4,7 Mol) Propylenoxid zudosiert und etwa 1,75 Stunden bis zur Druckkonstanz nachreagieren lassen. Schließlich wurde die Innentemperatur wieder auf 145 - 155 °C erhöht, zum Aufbau des zweiten EO-Blocks 101,2 g (2,3 Mol) Ethylenoxid zudosiert und etwa 1 Stunde bis zur Druckkonstanz nachreagieren lassen. Zum Entgasen wurde evakuiert, nachfolgend das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Essigsäure bei 80 °C auf einen pH-Wert zwischen 6 und 7 eingestellt und schließlich der Reaktor entleert.

Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

OHZ soll: 75,9 OHZ ist: 76,1

Netzung auf textilen Oberflächen (EN 1772): 39 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)

Schäumvermögen (EN 122728): ca. 10 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol Ca²⁺-Ionen, nach 30 sec)

Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 28,1 mN/m (1 g/l; 23 °C)

2.2 2-Propylheptanol + 1,5 PO + 1,7 EO + 4,7 PO + 2,3 EO

158,3 g (1,0 Mol) 2-Propylheptanol-Isomerengemisch und 3,47 g 40 Gew.-%-ige Kalilauge wurden vermischt und in einem Autoklaven bei 80 °C und < 10 mbar über 30 Minuten entwässert. Der Autoklav wurde mit Stickstoff inertisiert und dann auf 125 - 130 °C erwärmt. Zunächst wurden zum Aufbau des ersten PO-Blocks 87,0 g (1,5 Mol) Propylenoxid zudosiert und etwa 2 Stunden nachreagieren lassen. Die Innentemperatur des Autoklaven wurde dann auf 145 - 155 °C erhöht und zum Aufbau des ersten EO-Blocks 74,8 g (1,7 Mol) Ethylenoxid zudosiert und 45 Minuten bis zur Druckkonstanz nachreagieren lassen. Anschließend wurde die Innentemperatur des Autoklaven auf 125 - 135 °C abgesenkt, nachfolgend zum Aufbau des zweiten PO-Blocks 272,6 g (4,7 Mol) Propylenoxid zudosiert und etwa 2 Stunden bis zur Druckkonstanz nachreagieren lassen. Schließlich wurde die Innentemperatur wieder auf 145 - 155 °C erhöht, zum Aufbau des zweiten EO-Blocks 101,2 g (2,3 Mol) Ethylenoxid zudosiert und etwa 1 Stunde bis zur Druckkonstanz nachreagieren lassen. Zum Entgasen wurde evakuiert, nachfolgend das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Essigsäure bei 80 °C auf einen pH-Wert zwischen 6 und 7 eingestellt und schließlich der Reaktor entleert.

Das Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

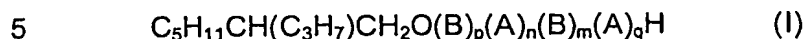
OHZ soll: 80,7 OHZ ist: 79,4

- Netzung auf textilen Oberflächen (EN1772): 61 sec (23 °C, 1 g/l in 2 g Soda/l)
- 5 Schäumvermögen (EN 122728): ca. 10 ml (40 °C; 2 g/l; 1,8 mmol
Ca²⁺-Ionen, nach 30 sec)
- Oberflächenspannung (DIN 53914): ca. 28,2 mN/m (1 g/l; 23 °C)
- 10 Weitere Alkoxylate sind nachfolgend tabellarisch zusammengefasst:

EO [moleq.]	PO [moleq.]	EO [moleq.]	M (theor.)	OHZ soll	OHZ ist
0,70	0,70	0,30	243,00	230,9	232,9
0,70	0,70	2,30	331,10	169,4	166,8
0,70	2,70	1,30	403,21	139,1	133,8
1,70	4,70	2,30	607,47	92,3	94,8
2,70	4,70	2,30	651,52	86,1	86,0
3,20	0,70	1,30	397,17	141,2	136,9
3,20	2,70	0,30	469,28	119,5	116,1
3,20	2,70	1,30	513,33	109,3	109,4
3,20	4,70	1,30	629,49	89,1	90,3
3,70	4,70	2,30	695,57	80,6	80,4
4,70	4,70	2,30	739,62	75,8	74,8
5,70	0,70	0,30	463,25	121,1	120,4
5,70	0,70	2,30	551,35	101,7	104,9
5,70	2,70	1,30	623,46	90,0	88,6
5,70	4,70	0,30	695,57	80,6	75,9
5,70	4,70	2,30	783,67	71,6	72,9

Patentansprüche

1. Alkoxylat-Gemische, enthaltend Alkoxylate der allgemeinen Formel (I)



mit der Bedeutung

A Ethylenoxy

10 B jeweils unabhängig C_{3-10} -Alkylenoxy oder Gemische davon,

wobei Gruppen A und B in Form von Blöcken in der angegebenen Reihenfolge vorliegen,

15 p Zahl von 0 bis 10
 n Zahl größer 0 bis 20,
 m Zahl größer 0 bis 20
 q Zahl größer 0 bis 10
 p + n + m + q mindestens 1

20

wobei

70 bis 99 Gew.-% Alkoxylate A1, in denen C_5H_{11} die Bedeutung n- C_5H_{11} hat, und

25

1 bis 30 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat, im Gemisch vorliegen.

30 2. Alkoxylat-Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass C_3H_7 die Bedeutung n- C_3H_7 hat.

3. Alkoxylat-Gemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) B jeweils Propylenoxy bedeutet, p eine Zahl von 0 bis 5 ist, n eine Zahl von 0,25 bis 10 ist, m eine Zahl von 2 bis 10 ist und q eine Zahl von 1 bis 5 ist.

35

4. Alkoxylat-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) p eine Zahl von 0,5 bis 5 ist.

5. Alkoxylat-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass 85 bis 96 Gew.-% Alkoxyate A1 und 4 bis 15 Gew.-% Alkoxyate A2 vorliegen.
6. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylat-Gemischen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 durch Umsetzung des Alkoholgemisches mit C₂₋₅-Alkylenoxiden unter Alkoxylierungsbedingungen.
7. Verfahren zur Herstellung von Alkoxylat-Gemischen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoxylierung in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator erfolgt.
8. Verwendung von Alkoxylat-Gemischen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen.
9. Verwendung nach Anspruch 8 in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation, Mineralverarbeitung, in Emulsionspolymerisationen und als Additive oder Ausgangsstoff zur Herstellung von Additiven für mineralische Baustoffe.
10. Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel, Additive für mineralische Baustoffe oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierungen, enthaltend Alkoxylat-Gemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C43/11 C11D1/825

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94/11330 A (BEROL NOBEL AB; DAHLGREN, LENNART; BERGSTROEM, KARIN) 26 May 1994 (1994-05-26) claims 1-3; examples 1-3	1-10
Y	EP 0 667 893 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 23 August 1995 (1995-08-23) claims 1-11	1-5, 8-10
P, X	WO 03/091190 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; RULAND, ALFRED; SCHOLTISSEK, MARTIN; TROPSCH,) 6 November 2003 (2003-11-06) claims 1-10 ----- -/--	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 March 2005

Date of mailing of the international search report

30/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kleidernigg, O

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/74845 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GROSCH, GEORG, HEINRICH; HARRE, KATHRIN; ERBE) 14 December 2000 (2000-12-14) page 5, line 4 - page 6, line 33; claims 1-7 -----	6,7

Patent document cited in search report.		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9411330	A	26-05-1994	SE 501132 C2	21-11-1994
			AT 153327 T	15-06-1997
			AT 153328 T	15-06-1997
			CA 2148705 A1	26-05-1994
			CA 2148706 A1	26-05-1994
			DE 69310925 D1	26-06-1997
			DE 69310925 T2	28-08-1997
			DE 69310926 D1	26-06-1997
			DE 69310926 T2	28-08-1997
			EP 0669906 A1	06-09-1995
			EP 0669907 A1	06-09-1995
			ES 2104333 T3	01-10-1997
			ES 2105602 T3	16-10-1997
			FI 952430 A	18-05-1995
			FI 952431 A	18-05-1995
			JP 8502992 T	02-04-1996
			JP 8502993 T	02-04-1996
			NO 951961 A	18-05-1995
			NO 951962 A	18-05-1995
			SE 9203478 A	20-05-1994
			WO 9411330 A1	26-05-1994
			US 5608118 A	04-03-1997
			US 5661121 A	26-08-1997
EP 0667893	A	23-08-1995	DE 4237178 A1	05-05-1994
			AT 143047 T	15-10-1996
			DE 59303901 D1	24-10-1996
			WO 9410278 A1	11-05-1994
			EP 0667893 A1	23-08-1995
			ES 2091682 T3	01-11-1996
WO 03091190	A	06-11-2003	DE 10218752 A1	13-11-2003
			DE 10243361 A1	01-04-2004
			AU 2003222839 A1	10-11-2003
			BR 0309548 A	01-02-2005
			CA 2483470 A1	06-11-2003
			WO 03091190 A1	06-11-2003
			EP 1501775 A1	02-02-2005
WO 0074845	A	14-12-2000	US 2002032121 A1	14-03-2002
			AU 5396000 A	28-12-2000
			WO 0074845 A1	14-12-2000
			EP 1194229 A1	10-04-2002
			US 2003199670 A1	23-10-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C43/11 C11D1/825

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 94/11330 A (BEROL NOBEL AB; DAHLGREN, LENNART; BERGSTROEM, KARIN) 26. Mai 1994 (1994-05-26) Ansprüche 1-3; Beispiele 1-3	1-10
Y	EP 0 667 893 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 23. August 1995 (1995-08-23) Ansprüche 1-11	1-5, 8-10
P, X	WO 03/091190 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; RULAND, ALFRED; SCHOLTISSEK, MARTIN; TROPSCH,) 6. November 2003 (2003-11-06) Ansprüche 1-10	1-10
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kleidernigg, O

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00/74845 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; GROSCH, GEORG, HEINRICH; HARRE, KATHRIN; ERBE) 14. Dezember 2000 (2000-12-14) Seite 5, Zeile 4 - Seite 6, Zeile 33; Ansprüche 1-7 -----	6,7

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9411330	A	26-05-1994	SE 501132 C2	21-11-1994
			AT 153327 T	15-06-1997
			AT 153328 T	15-06-1997
			CA 2148705 A1	26-05-1994
			CA 2148706 A1	26-05-1994
			DE 69310925 D1	26-06-1997
			DE 69310925 T2	28-08-1997
			DE 69310926 D1	26-06-1997
			DE 69310926 T2	28-08-1997
			EP 0669906 A1	06-09-1995
			EP 0669907 A1	06-09-1995
			ES 2104333 T3	01-10-1997
			ES 2105602 T3	16-10-1997
			FI 952430 A	18-05-1995
			FI 952431 A	18-05-1995
			JP 8502992 T	02-04-1996
			JP 8502993 T	02-04-1996
			NO 951961 A	18-05-1995
			NO 951962 A	18-05-1995
			SE 9203478 A	20-05-1994
			WO 9411330 A1	26-05-1994
			US 5608118 A	04-03-1997
			US 5661121 A	26-08-1997
EP 0667893	A	23-08-1995	DE 4237178 A1	05-05-1994
			AT 143047 T	15-10-1996
			DE 59303901 D1	24-10-1996
			WO 9410278 A1	11-05-1994
			EP 0667893 A1	23-08-1995
			ES 2091682 T3	01-11-1996
WO 03091190	A	06-11-2003	DE 10218752 A1	13-11-2003
			DE 10243361 A1	01-04-2004
			AU 2003222839 A1	10-11-2003
			BR 0309548 A	01-02-2005
			CA 2483470 A1	06-11-2003
			WO 03091190 A1	06-11-2003
			EP 1501775 A1	02-02-2005
WO 0074845	A	14-12-2000	US 2002032121 A1	14-03-2002
			AU 5396000 A	28-12-2000
			WO 0074845 A1	14-12-2000
			EP 1194229 A1	10-04-2002
			US 2003199670 A1	23-10-2003